

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-141796

(43)Date of publication of application : 26.07.1985

(51)Int.Cl.

C10M173/02
// (C10M173/02
C10M103:02
C10M107:00
C10M109:00)
C10N 20:00
C10N 40:24
C10N 50:02

(21)Application number : 58-248457

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 29.12.1983

(72)Inventor : TANIGAWA KEIICHI
YOSHIHARA SEISHIRO
OKITA SATORU
KATSUNO MASAOKI

(54) LUBRICANT COMPOSITION FOR USE AT HIGH TEMPERATURE

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition, obtained by incorporating specific graphite powder with a water-soluble or water-dispersible natural high polymer and a synthetic high polymer in a specific proportion, having improved lubricity, and useful for hot working of various metals and alloys.

CONSTITUTION: Aimed composition obtained by incorporating 30W95pts.wt., preferably 50W90pts.wt. graphite powder having ≥ 1.2 , preferably ≥ 1.4 ratio (a/b) between the peak intensity (a) at $1,560\text{W}1,600\text{cm}^{-1}$ wavelength and the peak intensity (b) at $1,340\text{W}1,390\text{cm}^{-1}$ wavelength in a laser Raman spectrum with 70W 5pts.wt., preferably 40W10pts.wt. water-soluble or water-dispersible natural high polymer, preferably a vegetable high polymer such as starch or animal protein such as gelatin, and/or synthetic high polymer, preferably a condensation or addition type polymer such as a thermosetting resin, an alkylene based (poly) glycol, e.g. ethylene glycol, or ionomer such as ethylene-ethyl acrylate copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-141796

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)7月26日
C 10 M 173/02		6692-4H	
/(C 10 M 173/02			
103:02		Z-7144-4H	
107:00		7824-4H	
109:00)		7824-4H	
C 10 N 20:00		B-7824-4H	
40:24		Z-7824-4H	
50:02		B-7824-4H	
		審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)	

⑭ 発明の名称 高温用潤滑剤組成物

⑮ 特 願 昭58-248457

⑯ 出 願 昭58(1983)12月29日

⑰ 発 明 者	谷 川 啓 一	川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 原 征 四 郎	北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社内
⑰ 発 明 者	大 北 哲	狛江市和泉本町2-16-8
⑰ 発 明 者	勝 野 正 昭	東京都杉並区天沼1-17-20
⑱ 出 願 人	新日鐵化学株式会社	東京都中央区銀座5丁目13番16号
⑱ 出 願 人	新日本製鐵株式会社	東京都千代田区大手町2丁目6番3号
⑲ 代 理 人	弁理士 成瀬 勝夫	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高温用潤滑剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 黒鉛粉末80~95重量部と水溶性かあるいは水分散性である天然高分子及び／又は合成高分子70~5重量部とを含有し、上記黒鉛のレーザラマンスペクトルにおいて波数1580~1600 cm^{-1} の範囲にみられるピークの強度をaとし、また、波数1840~1890 cm^{-1} の範囲にみられるピークの強度をbとしたとき、これら両者のピーク強度の比 $\frac{a}{b}$ が1.2以上であることを特徴とする高温用潤滑剤組成物。

(2) 天然高分子が水溶性又は水分散性の植物系高分子である特許請求の範囲第1項記載の高温用潤滑剤組成物。

(3) 植物系高分子がデンプン、アミロース、アミロペクチン、デキストリン及びこれらの誘導体、セルロース及びその誘導体、ポリサツカライド等の多糖類、及び、グアーガム等のガム質類からな

(1)

る一群から選択された1種又は2種以上の組合せからなる特許請求の範囲第2項記載の高温用潤滑剤組成物。

(4) 天然高分子が動物性蛋白質である特許請求の範囲第1項記載の高温用潤滑剤組成物。

(5) 動物性蛋白質がゼラチン、ニカワ又はカゼインである特許請求の範囲第4項記載の高温用潤滑剤組成物。

(6) 合成高分子が縮合型又は付加型重合体である特許請求の範囲第1項記載の高温用潤滑剤組成物。

(7) 重合体が硬化性樹脂である第6項記載の高温用潤滑剤組成物。

(8) 重合体が硬化剤の存在下に硬化する樹脂であり、この樹脂を硬化させるのに必要な量の硬化剤を含有する特許請求の範囲第7項記載の高温用潤滑剤組成物。

(9) 合成高分子がアルキレン系グリコール又はポリグリコールである特許請求の範囲第1項記載の高温用潤滑剤組成物。

(2)

00 合成高分子がアイオノマーである特許請求の範囲第1項記載の高温用潤滑剤組成物。

8. 発明の詳細な説明

この発明は、鉄の圧延、鍛造あるいは引抜き、アルミニウムや銅の押出し、タングステンやモリブデンの引抜き等、各種の金属や合金の熱間加工の際に使用される高温用潤滑剤組成物に関する。

従来、この種の潤滑剤組成物としては、潤滑油、グリース又はこれらに黒鉛粉末や二硫化タングステン等の固体潤滑剤を混合したもの、あるいは、アルカリ金属硫酸塩、ホウ酸塩、塩化カリウム、ナトリウムトリアセテート、黒鉛粉末及び必要により添加される助剤とからなる微粉末混合物を水性分散液としたもの等が知られている。しかしながら、前者においては、熱的に不安定であつて使用の際に油の分解が起り、工具や加工物に悪影響を与えるほか、油や油の分解物が作業環境を著しく汚染するという問題があり、また、後者においては、前者の如き問題はないが、特にシームレス鋼管の製造等において満足し得る潤滑性能を発

(3)

とには黒鉛粉末として、レーザーラマンスペクトルにおいて2つの波数域にある各ピークの強度の比が一定の値以上であるものを使用したとき、潤滑性能が著しく向上することを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、黒鉛粉末80～95重量部と水溶性かあるいは水分散性である天然高分子及び／又は合成高分子70～5重量部とを含有し、上記黒鉛のレーザーラマンスペクトルにおいて、波数1580～1600 cm^{-1} の範囲にみられるピークの強度を a とし、また、波数1840～1890 cm^{-1} の範囲にみられるピークの強度を b としたとき、これら両者のピーク強度の比 a/b が1.2以上である高温用潤滑剤組成物である。

本発明において使用される黒鉛粉末は、それが天然品であつてもまた合成品であつてもよいが、この黒鉛粉末についてレーザーラマン分光光度計によりレーザーラマンスペクトルを測定したとき、波数1580～1600 cm^{-1} の範囲にみられる結晶質黒鉛のピークの強度 a と波数1840～1890 cm^{-1} の範

(5)

揮するとは言えないものであつた。

そこで、本発明者等は、かかる従来の潤滑剤組成物における問題点を解消し得るものとして、先に、黒鉛粉末に縮合型又は付加型重合体、アルキレン系グリコール又はポリグリコール、水可溶化植物系高分子又は動物系蛋白質を配合してなる高温用潤滑剤組成物を提案した(特願昭50-147294号、特願昭56-147296号、特願昭56-147297号、特願昭56-147298号)。これらの潤滑剤組成物は、作業環境を汚染することがなく、しかも高温においてある程度満足し得る潤滑性能を発揮するという点で一応の成果を達成したが、熱間加工に要するエネルギーを節減してより効率の良い加工を達成するという観点からすれば、高温時に金属表面により一層摩擦係数の小さい被膜を形成してより優れた潤滑性能を発揮する潤滑剤組成物の開発が要請されている。

本発明者等は、かかる観点に鑑み、より一層すぐれた潤滑性能を発揮することができる潤滑剤組成物について鋭意研究を重ねた結果、驚くべきこ

(4)

とにみられる非結晶質黒鉛のピークの強度 b との比 a/b の値が1.2以上であることが必要である。このピーク強度の比 a/b は、黒鉛中における結晶質と非結晶質との比を示すもので、摩擦係数との関係をみると、互いに反比例の関係にあつて a/b の値が大きくなるほど摩擦係数が小さくなる傾向にあり、好ましくは a/b が1.4以上のものである。なお、黒鉛の結晶化の度合については、通常のX線回折による測定ではその解析が困難であるが、レーザーラマンスペクトルを用いた場合にはピーク強度の比 a/b を算出することで、結晶化度を極めて容易に判断することができる。また、この黒鉛粉末については、通常80%以上の純度で、100 μ 以下、好ましくは0.8～80 μ の平均粒度のものが使用される。

本発明において、上記黒鉛粉末と共に使用される水溶性かあるいは水分散性である天然高分子としては植物系高分子や動物性蛋白質があり、また、水溶性かあるいは水分散性である合成高分子としては縮合型又は付加型重合体やアルキレン系グリ

(6)

コール又はポリグリコール、さらにはアイオノマーがある。

上記植物系高分子としては、具体的にはデンプン及びメチルデンプン、エチルデンプン、アセチルデンプン、アリルデンプン、カルボキシメチルデンプン、シアルデヒドデンプン、酸化デンプン、化工デンプン等のデンプン誘導体、アミロース及びアミロペクチン並びにアミローストリアセター等これらの誘導体、デキストリン及びその誘導体、寒天、セルロース及びセルロースエーテル、セルロースサンテート等のセルロース誘導体、ポリサッカライド等の多糖類、及びグアーガム等のガム質類等を挙げることができる。このうち、デンプン、アミロース、アミロペクチン、デキストリン及びこれらの誘導体、セルロース及びその誘導体、ポリサッカライド等の多糖類、及びグアーガム等のガム質類が被膜形成能からみて特に好ましい。これらの植物系高分子は、単独で用いてもよく、また、2種以上を組合せて用いてもよい。

そして、上記動物性蛋白質としては、具体的に

(7)

はチオサルフェートとの重縮合反応により得られる重合体、エポキシ基を持つ化合物から得られる重合体、ポリシロキサン等の有機ケイ素含有重合体等がある。これらは、単独で用いてもよく、また、2種以上を組合せて用いてもよい。これら縮合型又は付加型重合体として特に好ましいものは、硬化した段階で三次元の網状構造を持ち、軟化や燃焼しにくい硬化性樹脂であり、硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂等のほか、硬化剤の存在下に硬化させることにより高分子鎖間に架橋反応が起るエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができる。硬化剤としてはそれが架橋剤となる場合と触媒として働く場合とを問わず、熱硬化反応を促進する物質であればよい。この硬化剤の例としては、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、アンモニア水、アルカノールアミン塩類等のアミン系硬化剤、無水マレイン酸、無水フタル酸等の酸無水物系硬化剤、ベンゾイルパーオキシド、メ

(9)

はコラーゲン、ニカワ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、プロタミン、セラック、プロブリン等挙げることができ、特に、ニカワ、ゼラチン及びカゼインが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、また、2種以上を組合せて用いてもよい。

また、縮合型又は付加型重合体とは、重縮合反応又は重付加反応あるいは重付加・縮合反応のいずれかによつて得られる重合体又は共重合体（環状エーテルの開環重合体は除く）である。この重合体の例としては、アルデヒドとその他の化合物、例えばケトン、フェノール、炭化水素、アミノ化合物等との重縮合反応により得られる重合体、酸又はその誘導体と水酸基又はその誘導体との重縮合反応により得られるポリエステル、ジカルボン酸とジアミノ化合物との重縮合反応等により得られるポリアミド、水溶性ナイロン、アミノ化合物とその他の化合物、例えば尿素、ホスゲン、イソシアネート化合物等との反応あるいは水とイソシアネート化合物との反応により得られるポリ尿素、ポリウレタン、有機化合物と無機のスルフィド又

(8)

テルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物系硬化剤のほかにメチロールフェノール類、ルイス酸錯化合物、その他金属塩類や有機酸類等を挙げることができる。

さらに、上記アルキレ系グリコール又はポリグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、 α -ブチレングリコール、 β -ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のアルキレングリコール、及び、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルキレン系グリコールの重合体及び共重合体を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、また、2種以上の組合せで用いてもよい。

また、上記アイオノマーとしては、例えばエチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルアクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。これらは、単独で用

(10)

いてもよく、また、2種以上を組合せて使用してもよい。

本発明において、上記植物系高分子、動物性蛋白質、縮合型又は付加型重合体、アルキレン系グリコール又はポリグリコール、それにアイオノマー等からなる天然高分子や合成高分子は、単独で使用してもよく、また、複数種類を組合せて使用してもよい。上記植物系高分子や動物性蛋白質からなる天然高分子については、それ自体が黒鉛粉末を分散する機能を有するので、分散剤の使用は必ずしも必要ではないが、黒鉛粉末の分散性を更に向上させる目的で分散剤を使用してもよい。また、上記縮合型又は付加型重合体やアルキレン系グリコール又はポリグリコール等の合成高分子については、一般に黒鉛粉末を分散する機能に乏しいので、この合成高分子を単独で使用する場合には黒鉛粉末の分散性を高めるために分散剤を使用することが好ましい。

上記目的で使用される分散剤は、水に可溶性であるかあるいは水に懸濁する性質を持ち、増粘効

(11)

くは10～80重量%の範囲内に調製する。この固形分濃度は、薄すぎると乾燥時間が長くなったり形成される被膜の膜厚が薄くなって良好な潤滑性能を得ることができず、また、濃すぎると塗布しにくくなる。

このようにして調製された潤滑剤水分散液の使用方法は、この潤滑剤水分散液を熱間加工すべき金属の表面や、マンドレル、ダイス、ロール等の工具の表面に通常の手段で塗布し、これを乾燥させてこれら金属や工具の表面に被膜を形成した後熱間加工を行う。この場合、潤滑剤水分散液を塗布、乾燥した後適宜温度で焼付けを行うことにより、形成される被膜の金属表面に対する吸着性、密着性、あるいは、被膜強度を向上させることができる。

なお、本発明の高温用潤滑剤組成物において、予めその組成物中に、あるいは、潤滑剤水分散液を調製する際に、従来公知の第三成分、例えば被膜安定剤、さび止め剤、酸化防止剤、乳化剤、極圧剤、腐食防止剤等を添加し、これら添加剤によ

(12)

果と接着効果とを有して黒鉛粉末の沈降を防止する分散作用を有するものであればよい。この分散剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、デンプン等の天然系粘着性分散剤、ポリサツカライド等の多糖類、グアーガム等の粘着物、ポリビニルアルコール等の合成粘着分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の界面活性剤等を挙げることができる。

本発明の高温用潤滑剤組成物の配合割合は、通常、黒鉛粉末80～95重量部、天然高分子及び／又は合成高分子70～5重量部であり、好ましくは、黒鉛粉末50～90重量部、天然高分子及び／又は合成高分子40～10重量部がよい。分散剤を使用する場合、この分散剤の配合割合は、使用される天然高分子及び／又は合成高分子の種類によつても異なるが、通常、0.1～10重量部、好ましくは1～8重量部がよい。

本発明の高温用潤滑剤組成物は、水中に分散させて潤滑剤水分散液として使用するものであり、この時の固形分濃度は通常5～85重量%、好まし

(13)

つてそれぞれの特徴を付与することもできる。

また、本発明において、植物系高分子や動物性蛋白質等の天然高分子が使用される場合には、長期間放置されると腐敗する場合があるので、ホルムアルデヒド、パラオキシ安息香酸エチル等の防腐剤を配合するのが好ましい。

次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明の内容を具体的に説明する。

〔実施例1～18及び比較例1及び2〕

第1表に示す黒鉛粉末、天然高分子、合成高分子及び分散剤を第1表に示す割合で配合して各実施例及び各比較例の潤滑剤組成物を調製し、これらを水に分散させて黒鉛濃度20重量%（但し、実施例7は80重量%、実施例9は15重量%）の潤滑剤水分散液を調製した。これらの潤滑剤水分散液を120℃に加熱した試験片（材質SKD-61）上にスプレー塗布し、試験片表面に膜厚60μmの潤滑塗膜を形成した。これら各試験片を摩擦摩耗試験機にセットし、試験片に0.2 kgf/mm²及び19.5 kgf/mm²の潤滑面圧力（摺動面圧力）で圧接しなが

(14)

ら回転する被圧延回転試験片を1000℃に加熱してセットし、両試験片の相対摺動速度1.5m/sec.の条件下における摩擦係数を求めた。

また、各実施例及び各比較例の潤滑剤組成物に使用されている黒鉛粉末について、レーザーラマン分光光度計を使用し、レーザー発振波長4880Å⁰及び5145Å⁰におけるレーザーラマンスペクトルを測定した。得られたレーザーラマンスペクトルにより、波数1560~1600cm⁻¹の範囲にみられる結晶質黒鉛のピーク強度aと波数1340~1890cm⁻¹の範囲にみられる非結晶質黒鉛のピーク強度bとを求め、これらのピーク強度の比 a/b の値を算出した。

各実施例及び各比較例の潤滑剤組成物における摩擦係数及びピーク強度比 a/b は第1表に示す通りであつた。また、黒鉛粉末の種類が異なるのみで同一組成である実施例1~6及び比較例1及び2について、求められた摩擦係数とピーク強度比 a/b との関係をグラフにプロットすると第1図ないし第4図の通りであつた。

明細書の添削(内容に変更なし)

第 1 表

試料	黒鉛粉末			天然高分子		合成高分子			分散剤		摩擦係数		黒鉛のレーザータ マンスベクトル		上段: $\lambda=4880\text{\AA}$ 下段: $\lambda=5145\text{\AA}$	
	種類	純度 %	平均粒径 μ	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	増粘面圧力 $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$	増粘面圧力 $19.5\text{kg}/\text{cm}^2$	結晶質 ピーク cm^{-1}	非結晶質 ピーク cm^{-1}	強度a ピーク cm^{-1}	強度b ピーク cm^{-1}
実施例	天然結状	97	6	エーテル化 デンプン	15	エポキシ樹脂	5	カルボキシ メタセルローズ	4	0.036	0.041	1580	65	1360	36	1.81
	2	85	10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.033	0.038	1585	52	1360	35	1.49
3	天然土状	82	2.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.031	0.035	1577	63	1355	34	1.85
4	〃	86	10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.032	0.036	1580	53	1375	30	1.77
5	〃	90	8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.031	0.036	1582	54	1355	35	1.54
6	人造	99.9	2.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	-	0.046	1580	48	1330	-	-
7	天然土状	82	2.8	酸化 デンプン	20	アイソマール(エチレン エポキシアクリレート 共重合体)	20	-	-	0.031	0.038	1577	63	1355	34	1.85
8	天然結状	97	6	エーテル化 デンプン	25	-	-	-	-	0.039	0.059	1580	65	1360	36	1.81
9	〃	〃	81	ゼラチン	16	-	-	カルボキシメチ ルセルローズ	4	-	0.052	〃	〃	〃	40	1.25
10	〃	〃	80	-	-	アモキシド樹脂	16	ポリサツカライド	〃	-	0.047	〃	〃	〃	〃	〃
11	〃	〃	93	-	-	エポキシ樹脂 硬化剤として メタシレンジアミン	6 1	-	-	-	0.047	〃	〃	〃	〃	〃
12	〃	〃	80	-	-	ポリエチレングリコ ール	16	カルボキシメチ ルセルローズ	4	-	0.053	〃	〃	〃	〃	〃
13	天然土状	82	2.8	-	-	アモキシド	37	-	-	-	0.043	1577	63	1355	34	1.85
比較例	天然結状	90	20	エーテル化 デンプン	15	エポキシ樹脂	5	カルボキシメチ ルセルローズ	4	0.056	0.074	1590	61	1370	57	1.07
	2	天然土状	84	10	〃	〃	〃	〃	〃	0.085	0.109	1585	60	1380	56	0.97
													46	50	50	0.92

(19)

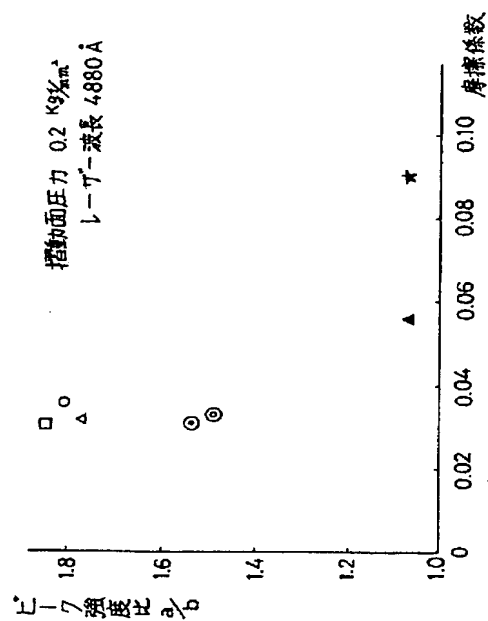
なお、第1図ないし第4図において、○は実施例1、◎は実施例2、□は実施例3、△は実施例4、⊙は実施例5、×は実施例6、▲は比較例1、また、★は比較例2をそれぞれ示す。

4. 図面の簡単な説明

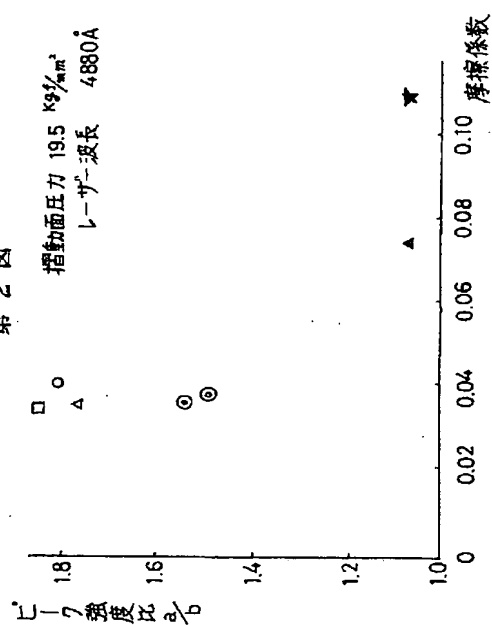
第1図ないし第4図は摩擦係数とピーク強度比 a/b との関係を示すグラフ図である。

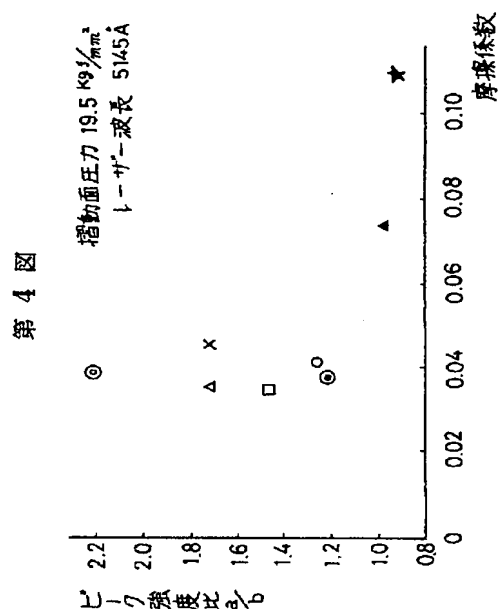
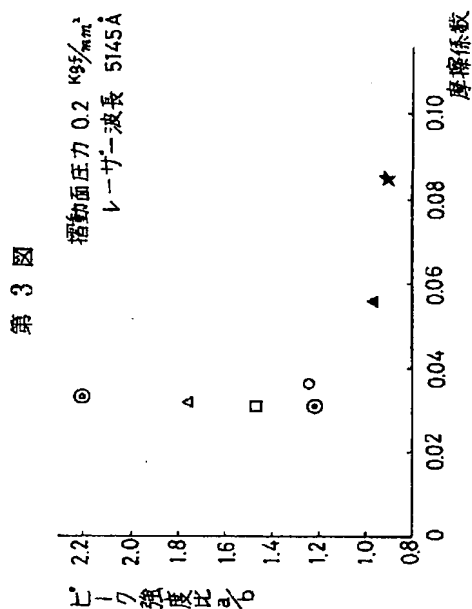
特許出願人 新日本製鐵株式会社
同 新日本製鐵化学工業株式会社
代理人 弁理士 成瀬勝夫
同 中村智廣

第1図



第2図





手続補正書 (方式)

昭和59年 4月10日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第248457号

2 発明の名称

高濃用潤滑剤組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 東京都中央区銀座6丁目17番2号

氏名(名称) (664) 新日本製鉄化学工業株式会社

(外1名)

4 代理人 〒104 電話03(543)1675

住所 東京都中央区銀座7丁目14番2号 荏原ビル3階

氏名 (8273) 弁理士 成 瀬 勝 夫

(外1名)



5 補正命令の日付 昭和59年3月27日(発送日)

6 補正により増加する発明の数 なし

7 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8 補正の内容

別紙の通り、表の枠線を鮮明にした明細書第16頁を提出する。